

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

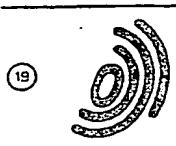
Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



⑪ Veröffentlichungsnummer: 0 446 597 A1
≡ US 5 399328

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑬ Anmeldenummer: 91101397.7

⑮ Int. Cl. 5: B01J 2/00, B01J 2/22,
C01B 15/12

⑯ Anmeldetag: 02.02.91

⑭ Priorität: 10.02.90 DE 4004082
06.06.90 DE 4018037

⑯ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
18.09.91 Patentblatt 91/38

⑯ Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL SE

⑰ Anmelder: Peroxid-Chemie GmbH
Dr.-Gustav-Adolph-Strasse 3
W-8023 Höllriegelskreuth bei München(DE)

⑰ Erfinder: Dötsch, Werner
Kreuzgasse 3
E-5462 Bad Honningen(DE)
Erfinder: Rösler, Richard
Arienheller 3
E-5456 Rheinbrohl(DE)
Erfinder: Zeiss, Werner
Moosstrasse 15
W-8038 Gröbenzell(DE)
Erfinder: Siegel, Rudolf
Kurt-Schumacher-Strasse 8
W-5450 Neuwied(DE)

⑰ Vertreter: Lauer, Dieter, Dr.
c/o Solvay Deutschland GmbH, Postfach 220
W-3000 Hannover(DE)

⑯ Verfahren zur Herstellung von Peroxoborat-Agglomeraten.

⑯ Beschrieben wird ein Verfahren zur Herstellung von Peroxoborat-Agglomeraten mit einem Aktivsauerstoffgehalt von wenigstens 14 Gew.-%, bei welchem durch ein Sprühwärmeverfahren hergestellte amorphe Primärpartikel aus Peroxoborat einer verdichtenden Preßagglomeration unterworfen werden. Es sind Briketts, Schüppen und Tabletten erhältlich, die gegebenenfalls zu Peroxoborat-Granulaten gewünschter Korngröße und Schüttdichte zerkleinert werden können. Es werden vorteilhafte, gegebenenfalls auch gefärbte, Peroxoborat-Agglomerate, insbesondere Peroxoborat-Granulate hergestellt. Bevorzugte Agglomerate bzw. Granulate bestehen aus Natriumperoxoboraten.

EP 0 446 597 A1

VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON PEROXOBORAT-AGGLOMERATEN

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von Peroxoborat-Agglomeraten mit einem Aktivsauerstoffgehalt von wenigstens 14 Gew.-%, bei welchem durch ein Sprühtröcknungsverfahren hergestellte amorphe Primärpartikel aus Peroxoborat einer verdichtenden Preßagglomeration unterworfen werden, sowie die durch dieses Verfahren erhältlichen Peroxoborat-Agglomerate und daraus erhältliche Granuläte.

- 5 Unter Peroxoboraten werden nachfolgend im wesentlichen kristallwasserfreie, Peroxogruppen enthaltende Borsauerstoffverbindungen verstanden, die ein Verhältnis von Äquivalenten an Metallkationen (die zur Kompensation von negativen Ladungen in der Verbindung dienen) zu Äquivalenten an Boratomen ≤ 1 und ein Molverhältnis von Aktivsauerstoffatomen (O_a ; Avox) zu Metallatomen von ≥ 1 besitzen. Die Metallkationen können hierbei Alkali- und/oder Erdalkalimetallkationen sein. Bevorzugt sind aber die Alkalimetallkationen, insbesondere das Natriumkation, gemeint und es liegen dann z.B. Natriumperoxoborate vor. Der Begriff Natriumperoxoborat umfaßt hiermit sowohl das klassische Natriumperborat-Monohydrat ($Na:B = 1; O_a:Na = 1$) als auch hochaktivsauerstoffhaltige superoxidierte Natriumperborate ($O_a:Na \geq 1$) und Perborate mit einem vom klassischen Na:B-Verhältnis (=1:1) abweichenden Molverhältnis von Na:B ≤ 1 , z. B. Perborax mit Na:B = 0,5.
- 10 15 Natriumperoxoborate werden durch Umsetzung von Borsauerstoffverbindungen, nach Einstellung des im Produkt angestrebten Na:B-Molverhältnisses, mit Wasserstoffperoxid nach verschiedenen Verfahren auf den wäßrigen Reaktionslösungen/-suspensionen, z.B. durch Kristallisation und gegebenenfalls nachfolgender Trocknung zur Entfernung von Kristallwasser oder durch direkte Trocknung der Reaktionslösungen/-suspensionen mittels Vakuumtrocknungs-, Walzentrocknungs- oder Sprühtröcknungsverfahren als Feststoffe gewonnen. Sie werden gegebenenfalls direkt oder nach weiteren Behandlungsmaßnahmen, wie z.B. Aufbaugranulation, für Bleich-, Desinfektions- und Waschmittelzwecke verwendet.
- 20 25 Im Stand der Technik sind bereits eine Reihe von Verfahren zur Herstellung von Natriumperoxoboraten bekannt.

Die deutschen Patentschriften DE 22 58 319 und DE 24 44 780 beschreiben die Herstellung von abriebfestem Natriumperborat-Monohydrat (PBS-1) aus durch Kristallisation gewonnenem Natriumperborat-Tetrahydrat (PBS-4) in einem Fließbett-Trockner, wobei man in der die Kristallkörper umgebenden Luft eine relative Feuchtigkeit von 40 bis 80 %, vorzugsweise 50 bis 70 %, aufrecht erhält und die Temperatur der Abluft auf mindestens 60 °C einstellt, damit ein Anschmelzen des Perborats erreicht wird.

Die deutsche Offenlegungsschrift DE 38 04 509 beschreibt eine zweistufige Herstellung von Natriumperboraten, vorzugsweise Natriumperborat-Monohydrat. In einem ersten Verfahrensschritt wird durch Sprühtröcknung von Natrium, Bor und Aktivsauerstoff enthaltenden wäßrigen Reaktionsgemischen, wie sie auch zur Herstellung von Natriumperborat-Tetrahydrat durch Kristallisation dienen, zunächst ein sehr feines Perborat-Monohydrat erhalten welches jedoch noch eine unbefriedigende Lagerstabilität aufweist. Dieser Nachteil wird in der genannten Offenlegungsschrift behoben, indem die durch Sprühtröcknung erhaltenen sehr feinen Primärpartikel unmittelbar nach Verlassen der Sprühtröcknungszone in einem zweiten Verfahrensschritt einer Aufbaugranulierung in Gegenwart von Wasser unterworfen werden. Hierbei werden die amorphen Primärpartikel in Granulate aus Perborat mit zumindest teilweise kristalliner Struktur überführt. Zur Durchführung des Verfahrens werden Sprühtröckner mit integriertem Wirbelbett (Fließbettsprühtröckner, FSD) oder Sprühtröckner in Verbindung mit zylindrischen Intensivmischern mit Wirbelwerkzeug vorgeschlagen.

In der deutschen Patentschrift DE 26 50 225 wird ein Wirbelbett-Sprühgranulationsverfahren zur Herstellung von abriebfesten Natriumperborat-Monohydrat-Granulaten vorgestellt. Hierzu wird eine 5 bis 75 gew.-%ige Wasserstoffperoxid enthaltende wäßrige Lösung und eine 5 bis 40 Gew.-% Natriummetaborat enthaltende wäßrige Lösung in einem Wirbelschichttrockner bei einer Temperatur von Raumtemperatur bis 45 100 °C auf Keime mit kleineren Dimensionen als die der herzustellenden Granulatkörnchen aufgesprüht und dabei das in den wäßrigen Lösungen vorhandene Wasser mit Hilfe des in den Wirbelschichttrockner eingeführten, aufwirbelnden Gases verdampft.

In der deutschen Patentschrift DE 28 11 554 wird die Herstellung von festem, superoxidiertem Natriumperborat mit einem Gehalt von über 16 Gew.-% Aktivsauerstoff beschrieben, wobei das Perborat weniger als 1,4 Atome Wasserstoff pro Aktivsauerstoffatom enthält. Hierzu werden eine Wasserstoffperoxid-Lösung mit einer Konzentration von mindestens 30 Gew.-% und eine wäßrige Natriummetaborat-Lösung gleichzeitig in einen Wirbelschichttrockner eingesprührt. Der Wirbelschichttrockner enthält zugleich Keime, deren Abmessungen geringer sind als die der herzustellenden Perboratteilchen und Wasserstoffperoxid und Natriummetaborat werden in einem Molverhältnis in die Wirbelschicht eingeführt, welches größer ist als 1,12 (Wirbelbett-Sprühgranulationsverfahren, FSG).

In einem Verfahren gemäß der deutschen Offenlegungsschrift 35 05 158 werden superoxidierte Natriumperborate hergestellt, indem man eine Lösung oder Suspension aus Natriummetaborat und Wasserstoffperoxid mit einer Konzentration an Borat (berechnet als B_2O_3) von 90 bis 130 g/l und einem molaren V-Verhältnis von H_2O_2 zu B_2O_3 von 2,0:1 bis 4,2:1 in einem Sprühtrockner bei einer Ablufttemperatur von 55 bis 120 °C (vorzugsweise 60 bis 95 °C) trocknet und das anfallende Sprühgut gewinnt.

- 5 Die Patentschrift US 2 491 769 beschreibt die Herstellung von Natriumperoxoboraten mit Na:B-Molverhältnissen von 0,53 bis 0,97, vorzugsweise 0,8 bis 0,95.

Hierzu werden Borsäuerstoff- und Natriumverbindungen enthaltende wässrige Gemische unter Einhaltung der angegebenen Na:B-Verhältnisse mit Wasserstoffperoxid umgesetzt und die festen Natriumperoxoborate 10 anschließend durch schnelle Trocknung des Reaktionsgemisches gewonnen. Zur Trocknung werden Walzentrockner eingesetzt; es wird jedoch auch auf die Möglichkeit der Vakuumtrocknung oder der Sprühtrocknung hingewiesen.

Die deutsche Patentschrift 901 287 beschreibt ebenfalls Natriumperborate mit Na:B-Molverhältnissen unter 1, insbesondere unter 0,7. Die Produkte werden gewonnen, indem man einem Natriumborat Borsäure 15 und Wasserstoffperoxid in solchen Verhältnissen zusetzt, daß das Endprodukt Aktivsauerstoff entsprechend einem Molverhältnis von H_2O_2 :Na von 0,5:1 bis 4,0:1 enthält und daß das Molverhältnis von Na:B im Endprodukt kleiner als 0,5:1 ist, worauf man den erhaltenen Schlamm oder die Lösung durch Eindampfen zur Trockne bringt. Vorzugsweise wird bei verringertem Druck und etwas erhöhter Temperatur getrocknet. Ziel des genannten Verfahrens ist es, solche Natriumperoxoborat-Produkte herzustellen, die in trockenem 20 Zustand mit Borsäure zu trockenen Pulvern gemischt werden können, so daß sauer bzw. im wesentlichen neutral reagierende Produkte erhalten werden, die zudem eine puffernde Wirkung aufweisen.

Die deutsche Auslegeschrift 1 112 502 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Perborax (Na:B = 0,5) durch Sprühtrocknung eines Borax und Wasserstoffperoxid enthaltenden Reaktionsgemisches. Es können Produkte mit Aktivsauerstoffgehalten von 15 bis 18 Gew.-% erhalten werden, vorzugsweise wird 25 jedoch ein Perborax mit einem Aktivsauerstoffgehalt von 9 bis 12 Gew.-% hergestellt. Um die Lösegeschwindigkeit des erhaltenen Perborax zu erhöhen ist es weiterhin zweckmäßig, kristallin erstarrende Salze in gleichmäßig feiner Verteilung in Mengen von 5 bis 15 Gew.-% vor der Sprühtrocknung in das Reaktionsgemisch einzuarbeiten.

Die Verfahren des Standes der Technik weisen eine Reihe von Nachteilen auf. So umfassen sie 30 beispielsweise eine größere Zahl an getrennten Verfahrensschritten; z.B. muß bei der Herstellung von PBS-1 aus PBS-4 zunächst das Perborat-Tetrahydrat durch Kristallisation gewonnen und anschließend einer Trocknung zur Entfernung des Kristallwassers zugeführt werden. Die durch Sprühtrocknung erhaltenen Perboratprodukte sind gewöhnlich sehr feine Partikel und können daher nicht direkt einer Verwendung zugeführt werden. Zwar können diese sehr feinen Partikel gemäß dem Stand der Technik durch Aufbaugranulation 35 in Gegenwart von Wasser in größere Partikel überführt werden, jedoch können hierbei Aktivsauerstoff-Verluste auftreten. Eine solche Nachbehandlung erfordert die Gegenwart von Granulierhilfsmitteln, z.B. Bindemittel, und von Lösungsmittel, z.B. Wasser, wodurch ein zusätzlicher, abschließender Trocknungsschritt erforderlich wird. Zudem ist bei allen Natriumperoxoboraten des Standes der Technik die 40 Löslichkeit und die Lösegeschwindigkeit sowie die Stabilität gegen Zusammenbacken der Partikel unbefriedigend bzw. noch immer verbessерungsbedürftig. Es besteht daher der Wunsch nach einem einfachen Direktverfahren zur Herstellung von Peroxoborat-Agglomeraten, insbesondere Natriumperoxoborat-Granulaten, mit hohem Aktivsauerstoffgehalt, verwendungskonformen Partikelgrößen bzw. Schüttgewichten und mit zudem guter Löslichkeit und erhöhter Lösegeschwindigkeit.

Es bestand daher die Aufgabe, die Nachteile des Standes der Technik zu überwinden und ein technisch 45 einfaches Verfahren zur Herstellung von Peroxoborat-Agglomeraten, insbesondere von Natriumperoxoborat-Agglomeraten, anzugeben, welches eine direkte Herstellung von Peroxoborat-Primärpartikeln durch Sprühtrocknung umfaßt, und welches es zudem gestattet, die Primärpartikel in effizienter Weise in Peroxoborat-Agglomerate, insbesondere Peroxoborat-Granulate mit hohem Aktivsauerstoffgehalt und verbesserten Eigenschaften zu überführen.

- 50 Die Aufgabe wird gelöst durch das erfindungsgemäße Verfahren und die erfindungsgemäßen Peroxoborat-Agglomerate bzw. -Granulate.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Peroxoborat-Agglomeraten mit einem Aktivsauerstoffgehalt von wenigstens 14 Gew.-%, bei dem man durch ein Sprühtrocknungsverfahren hergestellte amorphe Primärpartikel aus Peroxoborat, gegebenenfalls nach einem sich an die Sprühtrocknung anschließenden Aufbaugranulierungsverfahren durch Preßagglomeration verdichtet und gegebenenfalls das so 55 erhaltene Peroxoborat-Agglomerat zu einem kleinteiligeren Agglomerat in der Form eines Granulates mit gewünschter Korngröße zerkleinert. Die Peroxoborat-Agglomerate, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt werden, können Alkali- und/oder Erdalkalimetallperoxoborat-Agglomerate sein. Bevorzugt

werden Alkalimetallperoxoborat-Agglomerate hergestellt, insbesondere jedoch Natriumperoxoborat-Agglomerate. Daher wird im folgenden die Erfindung beispielhaft mit Bezug auf diese Natriumperoxoborat-Agglomerate näher beschrieben. Es sei aber darauf hingewiesen, daß das erfindungsgemäße Verfahren auch bei anderen Alkali- sowie auch bei Erdalkalimetallperoxoboraten zu Produkten mit verbesserten Eigenschaften führt.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren werden weitgehend trockene Primärpartikel einem Preßvorgang unterworfen und durch Einwirkung des hierfür aufgewendeten Preßdruckes verdichtet. Dadurch wird die erwünschte Zusammenlagerung (Agglomeration) der eingesetzten Primärpartikel bewirkt. Da die Agglomeration durch Pressen bzw. Ausübung eines Druckes zustandekommt, wird der verdichtende Preßvorgang auch als Preß- bzw. Druckagglomeration oder im Falle der Granulatherstellung auch als Preß- bzw. Druckgranulation bezeichnet. Das Preßagglomerationsverfahren zur Herstellung von Agglomeraten bzw. Granulaten ist somit von den sogenannten Aufbauagglomerationsverfahren (Aufbaugranulationsverfahren), bei denen die Haftung zwischen den Partikeln ohne wesentliche Druckeinwirkung ausschließlich durch Verkleben mit Flüssigkeit (z.B. Wasser) und/oder Bindemittel vermittelt wird, zu unterscheiden.

Zwar ist es bekannt, Agglomerationsverfahren zur Verbesserung von Produkteigenschaften einzusetzen, jedoch ist deren Anwendung auf aktivsauerstoffhaltige Produkte, wie z.B. Natriumperoxoborate, neu. So werden Agglomerate im Stand der Technik unter anderem z.B. hergestellt, um Produkte mit Depotwirkung zu erzielen. Demgegenüber überrascht es, daß die Preßagglomeration der amorphen Primärpartikel aus beispielsweise Natriumperoxoboraten, trotz der verdichtenden Wirkung dieses Verfahrens, nicht zu Produkten mit einer Depotwirkung, d.h. einer verzögerten Freigabe bzw. Auflösung des Produktes, führt. Vielmehr erhält man durch Preßagglomeration der amphen Natriumperoxoborat-Primärpartikel Produkte mit einer gegenüber den Primärpartikeln erhöhten, insbesondere sogar vervielfachten Lösegeschwindigkeit in Wasser oder überwiegend Wasser enthaltenden Medien.

Der Temperaturbereich, in welchem das Preßagglomerationsverfahren der Erfindung durchgeführt werden kann, entspricht dem Temperaturbereich, in dem gute thermische Stabilität der eingesetzten Aktivsauerstoff-haltigen Verbindungen gegeben ist und das Verfahren unter Sicherheitsaspekten unproblematisch ausführbar ist. Die Preßagglomeration der Primärpartikel aus Natriumperoxoborat wird z.B. in einer zweckmäßigen Ausgestaltung der Erfindung bei Temperaturen zwischen etwa 20 bis 50 °C durchgeführt. Das Verfahren ist in diesem Temperaturbereich hinsichtlich des Aktivsauerstoffgehaltes der zu pressenden Natriumperoxoborat-Primärpartikel unproblematisch durchzuführen; das Produkt beeinträchtigende Aktivsauerstoffverluste werden nicht beobachtet.

Die Größe des zur Erzielung der Vorteile der Erfindung aufzuwendenden Druckes ist zwar in weiten Grenzen frei wählbar und kann daher speziellen Wünschen bzw. Anforderungen hinsichtlich des Produktes angepaßt werden; nach untenen Werten hin wird der Druck jedoch durch zwei Vorgaben mitbestimmt. Einerseits sollte der mindestens aufzubringende Druck dazu ausreichen, um dem Agglomerat der Primärpartikel eine ausreichende mechanische Festigkeit und Schüttdichte zu verleihen und um andererseits gleichzeitig eine ausreichende Erhöhung der Lösegeschwindigkeit, die mit zunehmenden Druck steigt, zu erzielen. Für einige Anwendungen kann dabei bereits eine mäßige Erhöhung der Lösegeschwindigkeit, z.B. auf das 1,2- bis 1,5-fache der Lösegeschwindigkeit der Primärpartikel als ausreichend angesehen werden. In der Regel wird jedoch eine größere Erhöhung der Lösegeschwindigkeit angestrebt werden, z.B. daß 2- bis 3-fache der Lösegeschwindigkeit der Primärpartikel. Der zur Erzielung der gewünschten Eigenschaften mindestens aufzuwendende Preßdruck hängt von der Art der eingesetzten Preßmaschinen ab und kann im Hinblick auf die gewünschten Produkteigenschaften vom Fachmann leicht in einigen wenigen Vorversuchen ermittelt werden. Die obere Grenze des aufzubringenden Druckes ist nicht kritisch und wird lediglich durch den jeweils technisch maximal erreichbaren bzw. zulässigen Druck der für die Preßagglomeration eingesetzten Apparate begrenzt. In einer beispielhaften Ausgestaltung der Erfindung mit einer Walzenpresse werden z.B. die amphen Primärpartikel aus Natriumperoxoborat durch Pressen bei Drucken von wenigstens 0,2 t bis maximal etwa 2 t pro cm Walzenlänge verdichtet. Bevorzugt wird bei Drucken von wenigstens 0,8 t pro cm Walzenlänge verdichtet.

Gegenüber den feinen Primärpartikelhaufwerken sind die erfindungsgemäß erhaltenen Agglomerate geformte Produkte oder es sind in Form und Aussehen verbesserte Agglomeratschüttungen (z.B. Granulate), die weniger zum Staufen, Anhaften, Zusammenbacken und Entmischen neigen, sich besser dosieren und transportieren lassen, eine bessere Rieselfähigkeit und eine definierte Schüttdichte besitzen. Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich Produkteigenschaften wie Agglomeratform und -größe bzw. Granulatform und -größe, sowie Schüttgewicht der Peroxoborate den Anforderungen an unterschiedliche Anwendungszwecke oder sonstige Erfordernisse des Marktes anpassen. Die gewünschten Produkteigenschaften bestimmen dabei maßgeblich das jeweils zweckmäßigste Preßagglomerationsverfahren. Je nach gewähltem Agglomerationsverfahren können Agglomerate mit bereits endgültiger Produktform erhalten

werden oder größere Agglomerate werden gegebenenfalls noch einem Zerkleinerungsverfahren in an sich bekannter Weise unterworfen.

- Für das Verfahren der Erfindung lassen sich an sich alle üblichen Preßagglomerationseinrichtungen einsetzen. Hierbei ist es zwar möglich die Primärpartikel auch feucht, gegebenenfalls unter Zusatz von geringen Mengen Flüssigkeit, Bindemittel, Gleitmittel, weiteren Hilfsstoffen und/oder anderen gewünschten bzw. zweckmäßigen Additiven, durch Pressen zu agglomerieren. Vorzugsweise kommen die Vorteile der Erfindung jedoch beim Einsatz solcher Preßagglomerationsverfahren voll zum Tragen, bei denen ausschließlich trockenes Primärpartikelgut verpreßt wird, da bei diesem Verfahren die Stabilität des Produktes (insbesondere die Aktivsauerstoff-Stabilität) durch anwesende oder zugeführte Flüssigkeit (insbesondere Wasser) nicht negativ beeinflußt werden kann und sich eine an die Agglomeration anschließende Trocknung erübriggt. Eine Umwandlung der amorphen Primärartikel unter Bildung kristalliner Anteile findet während des Preßagglomerationsschrittes nicht bzw. allenfalls nur in vernachlässigbarem Ausmaß statt. Ein weiterer Vorteil ist dadurch gegeben, daß Bindemittel, Gleitmittel und/oder weitere Hilfsstoffe bei dem trockenen Preßagglomerationsverfahren einerseits zwar gewünschtenfalls zugesetzt werden können, andererseits aber für die Durchführung nicht zwingend erforderlich sind; somit lassen sich unerwünschten, ggf. durch diese Zusatz- und Hilfsstoffe bedingte Eigenschaftsveränderungen in den gepreßten Peroxoborat-Agglomeraten vermeiden. Es ist andererseits aber durchaus möglich, andere gewünschte, die Agglomerate in zweckmäßiger Weise modifizierende Additive, z.B. Farbstoffe, mit den zu verpressenden Primärpartikeln vor der Preßagglomeration homogen zu vermischen.
- Geeignete Preßagglomerationseinrichtungen sind z.B. Formpressen, Stempelpressen oder Walzenpressen (Wälzdruckmaschinen) wie Glattwalzen, Strukturwalzen oder Formwalzen (Brikettierwalzen). Diese Einrichtungen können mit oder gegebenenfalls auch ohne Zwangszufuhreinrichtungen für das zu verpressende Primärpartikelgut betrieben werden. Je nach der eingesetzten Preßagglomerationseinrichtung werden die Primärpartikel unter Druck in definierte Formen, z.B. in bereits endgültige Produktformen wie Briketts oder Tabletten, bzw. in dichte, glatte oder strukturierte Platten, den sogenannten Schülpfen verpreßt. Während Briketts oder Tabletten bereits die erwünschte Produktform darstellen können, werden Schülpfen, gelegentlich aber auch Briketts, in der Regel noch zu Granulat gewünschter Größe zerkleinert.

In besonders zweckmäßigen Ausgestaltungen des erfundungsgemäßen Verfahrens werden Walzenpressen eingesetzt, bevorzugt sind Strukturwalzen oder Brikettierwalzen. Bei Brikettierwalzen sind die Walzenoberflächen mit Hohlräumen ausgestattet, die die geometrische Produktform bestimmen. Es können verschiedene Brikettformen in einer Vielzahl von Abmessungen hergestellt werden, z.B. quadratische oder rechteckige Kissenformen, quadratische oder runde Pastillenformen, Mandelformen, reguläre Prismenformen, Prismenstümpfe oder Sattelkörper. Die Strukturwalzen sind geriffelte oder kontinuierlich profilierte Walzen zur Erzeugung von glatten oder profilierten Platten (Schülpfen), Bändern oder Kompaktlingen. Bei den Strukturwalzen können leicht oder stärker profilierte Walzen, letztere in offener oder geschlossener Einstellung, eingesetzt werden. Man erhält so mehr oder weniger glatte, leicht oder stärker strukturierte (z.B. waffelartige) Schülpfen, Wellplatten oder bei über die gesamte Walzenbreite gleichmäßig profilierten Walzen in geschlossener Einstellung auch Stäbe.

Sofern die durch Preßagglomeration erhaltenen Produkte nicht bereits die gewünschte Produktform sind, wie insbesondere Schülpfen, Wellplatten oder auch Stäbe, können diese nach an sich bekannten Verfahren zu Granulaten gewünschter Korngröße und Schüttdichte zerkleinert werden. Zur Zerkleinerung eignen sich z.B. Fladen- oder Schülpfenbrecher für eine Grobgranulierung oder Granuliersiebe für eine Feingranulierung. Es können so beispielsweise Peroxoboratgranulate mit Korngrößen von 0,1 bis 10 mm erhalten werden.

Die im erfundungsgemäßen Verfahren der Preßagglomeration zugeführten Primärpartikel werden durch ein Sprührocknungsverfahren hergestellt. Sowohl die Herstellung der Primärpartikel im Sprührocknungsverfahren als auch die Preßagglomeration können unabhängig voneinander jeweils für sich kontinuierlich betrieben werden. Es ist nicht zwingend, die Primärpartikel nach deren Gewinnung durch das Sprührocknungsverfahren unmittelbar der Preßagglomeration zuzuführen. Gewünschtenfalls kann sich an die Sprührocknung zunächst noch eine Aufbaugranulation anschließen. Es werden dann die durch Aufbaugranulation aus den Primärpartikeln erhaltenen Granulate der Preßagglomeration zugeführt. Für diese fakultative Aufbaugranulation der Primärpartikel ist an sich jedes Aufbaugranulationsverfahren des Standes der Technik geeignet. Die Aufbaugranulation kann daher in Gegenwart von freiem Wasser und/oder Gegenwart von Kristallwasser, sowie gegebenenfalls üblichen Granulierhilfsmitteln ausgeführt werden. Beispiele für Aufbaugranulationsverfahren sind die Granulation in einer Wirbelschichtgranulationseinrichtung, die Granulation in einem Mischer oder in einer Trommel, sowie auch die Granulation in einem Sprührockner mit integriertem Wirbelbett.

Vorzugsweise Ausgestaltungen der Erfindung schließen jedoch keinen Aufbaugranulationsschritt ein.

Auch in diesem Fall ist es nicht zwingend, das Sprühgut, d.h. die durch Sprühtrocknung gewonnenen Primärpartikel, unmittelbar der Preßagglomeration zu unterwerfen. So kann das Sprühgut durchaus z.B. zwischengelagert werden bzw. die Sprühtrocknung und die Preßagglomeration in separaten Betrieben durchgeführt werden. Eine besonders vorteilhafte Ausgestaltung der Erfindung ist jedoch die vollkontinuierliche Verfahrensweise. Bei dieser vollkontinuierlichen Verfahrensweise werden trockene Primärpartikel direkt nach ihrer Gewinnung durch Sprühtrocknung (z.B. in gewöhnlichen Sprühtrocknungsanlagen oder Sprühtrocknungsanlagen mit integriertem Wirbelbett) einer Preßagglomerationseinrichtung zugeführt und zu Briketts, Tabletten bzw. Schülpfen gepreßt, sowie nachfolgend die Schülpfen, gegebenenfalls auch die Briketts oder Tabletten, zu Granulaten gewünschter Korngröße und Schlüttdichte zerkleinert. Vorteilhafte erfindungsgemäße Granulate weisen z.B. Korngrößen von etwa 0,1 bis 2 mm und Schlüttdichten von 0,4 bis 1,2 g/l, sowie sehr gute Abriebfestigkeit, verringerte Neigung zum Zusammenbacken und erhöhte Lösegewicht auf.

Die in einer vorteilhaften Ausgestaltung des Verfahren der Erfindung verwendeten Primärpartikel sind beispielsweise amorphe, bevorzugt weitgehend trockene und kristallwasserfreie Partikel aus Natriumperoxoboraten, die durch beliebige, an sich im Stand der Technik bekannten Sprühtrocknungsverfahren gewonnen werden können. Hierbei werden wässrige Lösungen oder Suspensionen, die zumindest je einen geeigneten Ausgangsstoff für die in Natriumperoxoboraten enthaltenen Bor-, Natrium- und Aktivsauerstoffatome in gewünschter Konzentration und im gewünschten Verhältnis zueinander enthalten, versprüht und die versprühten Lösungs- oder Suspensions-Tröpfchen mit einem erhitzten Gas, in der Regel Luft, getrocknet, wobei man dieses Gas im wesentlichen im Gleichstrom mit den versprühnten Tröpfchen führt. Es werden in bekannter Weise die an sich für die Herstellung von Natriumperoxoboraten durch Sprühtrocknung geeigneten Verfahrensbedingungen eingestellt. Beispielsweise werden wie bei gewöhnlichen Sprühtrocknungsverfahren (SD) Zulufttemperaturen von 100 bis 400 °C, vorzugsweise 150 bis 350 °C, und Ablufttemperaturen von 55 bis 120 °C, vorzugsweise von 60 bis 100 °C eingestellt. Es ist auch möglich, die Primärpartikel durch Sprühtrocknung in einem Fließbettsprühtrockner (= Sprühtrockner mit integriertem Wirbelbett; FSD) herzutellen.

Nach dieser Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahren können Natriumperoxoborat-Agglomerate bzw. Granulate unterschiedlichster chemischer Zusammensetzung erhalten werden, je nach Art und Zusammensetzung der im Sprühtrocknungsverfahren für die Herstellung der amorphen Primärartikel eingesetzten Lösungen oder Suspensionen. Die Natriumperoxoborat-Agglomerate bzw. Granulate können daher in ihrer chemischen Zusammensetzung z.B. den superoxidierten Natriumperboraten, dem klassischen Natriumperborat-Monohydrat als auch Perboraten mit einem vom klassischen Na:B-Molverhältnis (=1:1) abweichenden Molverhältnis von Na:B ≤ 1 entsprechen. Die Aktivsauerstoffgehalte dieser Natriumperborate betragen 14 bis 25 Gew.-%.

Eine Gruppe der für diese Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens verwendeten amorphen Primärpartikel zeichnet sich chemisch durch ein Na:B-Molverhältnis von über 0,67:1 bis 1:1 und einen Aktivsauerstoffgehalt von 14 bis 25 Gew.-% aus; bevorzugt sind solche Primärpartikel mit einem Aktivsauerstoffgehalt von 16 bis 23 Gew.-%. Diese Gruppe von Primärpartikeln umfaßt damit auch solche amorphen Primärpartikel aus superoxidierten Natriumperoxoborat, die z.B. nach dem Verfahren gemäß der deutschen Offenlegungsschrift 35 05 158 hergestellt werden können. Weiterhin gehören zu dieser Gruppe auch amorphe Primärpartikel mit der chemischen Zusammensetzung des Natriumperborat-Monohydrates, die in analoger Weise hergestellt werden, indem in der zu versprühenden Lösung ein dem Natriumperborat-Monohydrat entsprechendes Molverhältnis von Na:B:O_a von 1:1:1 eingestellt wird.

Natriumperoxoborat-Agglomerate bzw. Granulate mit sehr hoher Löslichkeit und Lösegewicht werden nach dieser Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens erhalten, wenn für den Preßagglomerationsschritt Primärpartikel aus Natriumperoxoboraten mit einem vom klassischen Na:B-Molverhältnis (=1:1) abweichenden Na:B-Molverhältnis von 0,33:1 bis 0,67:1 und mit einem Aktivsauerstoffgehalt von 14 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise von 16 bis 23 Gew.-%, eingesetzt werden. Diese Natriumperoxoborat-Primärpartikel können in analoger Weise zu den vorstehend genannten Natriumperoxoborat-Primärpartikeln hergestellt werden, indem man eine wässrige Lösung oder Suspension, die mindestens je einen geeigneten Ausgangsstoff für die im herzustellenden Natriumperoxoborat enthaltenen Bor-, Natrium- und Aktivsauerstoffatome in gewünschter Konzentration und in gewünschtem Verhältnis zueinander (selbstverständlich unter Einhaltung der vorstehenden Vorgaben bezüglich Na:B-Molverhältnis und des O_a-Gehaltes) enthält, in an sich bekannter Weise sprühtrocknet. Die Ausgangsstoffe werden dabei zur Herstellung einer vorteilhaften Untervariante dieser Primärpartikel dem sprühtrocknenden Reaktionsgemisch insbesondere in solchen Anteilen zugeführt, daß in den erhaltenen Primärpartikeln ein Molverhältnis von Natrium zu Bor im Bereich von 0,45:1 bis 0,65:1 vorliegt.

Als Ausgangsverbindungen zur Herstellung der Primärpartikel für die vorstehend beschriebene Ausge-

staltung der Erfindung mit Natriumperoxoboraten eignen sich alle für die Herstellung von Natriumperoxoboraten an sich üblichen Quellen für Bor, Natrium und Aktivsauerstoff. Geeignete Quellen für Bor sind beispielsweise Borsäure, Boroxid (B_2O_3), Borax, z.B. Borax-Dekahydrat oder Borax-Pentahydrat, Metaborat, Orthoborat, Bormineralien usw.; als Quelle für Aktivsauerstoff eignet sich beispielsweise Wasserstoffperoxid-

- 5 Lösung (z.B. 30 bis 85 gew.-%ig) oder Natriumperoxid; als Quelle für gegebenenfalls noch zu ergänzendes Natrium können an sich alkalisch reagierende anorganische Natriumverbindungen wie Natriumhydroxid oder Natriumoxid dienen; die vorstehende Aufzählung ist nur beispielhaft und weder abschließend noch einschränkend.

- 10 Peroxoborat-Agglomerate bzw. Granulate aus anderen Alkali- und/oder Erdalkalimetallperoxoboraten werden nach dem erfindungsgemäßen Verfahren in analoger Weise zur oben beschriebenen Herstellung von Natriumperoxoborat-Agglomeraten bzw. Granulaten hergestellt.

In zweckmäßigen Ausgestaltungen der Erfindung werden den zu versprühenden Lösungen oder Suspensionen übliche Stabilisatoren für Perverbindingen zugesetzt. Gegebenenfalls kann man auch den durch Sprühtrocknung gewonnenen amorphen Primärpartikeln noch weiteren Stabilisator vor der Preßagglo-
15 meration zusetzen. Die Stabilisatoren werden in an sich zur Stabilisierung von Peroxoboratverbindungen geeigneten Mengen eingesetzt. Als Stabilisatoren eignen sich beispielsweise Alkalimetall- oder Magnesiumsilikate, Magnesiumsulfat, Phosphate, wie Metaphosphat, organische Stabilisatoren wie Chinolinsäure, Salicylsäure oder Dipicolinsäure (DPA), Chelatbildner wie 8-Oxychinolin oder Ethylendiarnintetraessigsäure (EDTA), Phosphonsäuredervate wie z.B. Methylen- oder Aminomethylenphosphonsäuren oder deren Salze,
20 sowie auch geringe Mengen üblicher Netzmittel. Stabilisatoren können in üblichen Konzentrationen von 0,1 bis 10 g/kg in den zu versprühenden Lösungen bzw. Suspensionen vorliegen. Die Stabilisatoren werden vorzugsweise bereits in die Reaktionsgemische zur Herstellung der amorphen Primärpartikel eingebracht. In einfacher Weise kann dieses über die eingesetzte Wasserstoffperoxidlösung erreicht werden. Insbesondere werden die Stabilisatoren dabei in solchen Mengen eingesetzt, wie sie später auch in den Peroxoborat-
25 Agglomeraten bzw. Granulaten vorliegen sollen.

Die Erfindung umfaßt weiterhin Peroxoborat-Agglomerate, vorzugsweise in der Form von Briketts, Tabletten oder Granulaten, mit einem Aktivsauerstoffgehalt von wenigstens 14 Gew.-%, die nach einem Verfahren der Erfindung erhältlich sind. In einer vorteilhaften Variante umfaßt die Erfindung Peroxoborat-Granulate, die durch Zerkleinern von Briketts, Tabletten, insbesondere aber durch Zerkleinern von Schülpen erhältlich sind. Bevorzugte Peroxoborat-Agglomerate, insbesondere Granulate der Erfindung sind solche aus Alkalimetallperoxoboraten, vorzugsweise aus Natriumperoxoboraten. Die Natriumperoxoborat-Granulate zeichnen sich hierbei z.B. durch Korngrößen von 0,1 bis 2 mm und Schüttgewichte von 0,4 bis 1,2 g/l aus.

In einer Ausgestaltung der erfindungsgemäßen Natriumperoxoborat-Agglomerate, vorzugsweise in der Form von Granulaten, zeichnen sich diese durch ein Na:B-Molverhältnis von über 0,67:1 bis 1:1 und einen Aktivsauerstoffgehalt von 14 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 16 bis 23 Gew.-%, aus. Diese Ausgestaltung umfaßt z.B. sowohl Agglomerate, bzw. vorzugsweise Granulate, mit der chemischen Zusammensetzung von Natriumperborat-Monohydrat oder von superoxidierten Natriumperoxoboraten als auch solche Agglomerate bzw. Granulate mit einer chemischen Zusammensetzung, die einen gegenüber dem klassischen Na:B-Molverhältnis von 1:1 bis etwa zu einem Drittel verringerten Natriumgehalt aufweisen.

40 In einer anderen Ausgestaltung liegen erfindungsgemäße Natriumperoxoborat-Agglomerate, vorzugsweise in der Form von Granulaten, mit sehr hoher Löslichkeit und Lösegeschwindigkeit vor, die sich durch ein Na:B-Molverhältnis von 0,33:1 bis 0,67:1 und einen Aktivsauerstoffgehalt von 14 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 16 bis 23 Gew.-%, auszeichnen.

45 Besonders günstige Natriumperoxoborat-Agglomerate bzw. Granulate zeichnen sich durch Molverhältnisse von Natrium zu Bor im Bereich von 0,45 bis 0,65 aus.

Die Natriumperoxoborat-Granulate der Erfindung zeichnen sich durch eine sehr hohe Lösegeschwindigkeit in Wasser aus. Die Lösegeschwindigkeit beträgt z.B. bei vorteilhafte Natriumperoxoborat-Granulaten mehr als 80 %, bei bevorzugten Natriumperoxoborat-Granulaten sogar mehr als 90 %. Die Lösegeschwindigkeit wird hierbei unter Standardbedingungen 3 Minuten, 15 °C, 2 g/l bestimmt.

50 Die Erfindung umfaßt ferner farbige Peroxoborat-Agglomerate, vorzugsweise in der Form von Natriumperoxoborat-Granulaten, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt werden können, indem den Primärpartikeln vor dem Verfahrensschritt der Preßagglomeration ein Farbstoffpulver homogen zugemischt wird.

Durch die Erfindung wird ein einfaches und direktes Verfahren zur Herstellung von Peroxoborat-
55 Agglomeraten, vorzugsweise in der Form von Granulaten, zur Verfügung gestellt. Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren sind eine Vielzahl von Produktformen stückiger Agglomerate (z.B. Briketts, Tabletten) und von Granulaten in einfacher Weise realisierbar, die sich für eine Vielzahl unterschiedlicher Anwendungen auf dem Bleich-, Desinfektions-, Reinigungs- und Waschmittelsektor eignen. Die nach dem erfindungsgemäß-

ßen Verfahren herstellbaren Granulate lassen sich z.B. hinsichtlich ihrer Eigenschaften wie Korngröße oder Schüttdichte bestens in gewünschter Weise einstellen und können daher leicht an sich diesbezüglich ändernde Erfordernisse angepaßt werden. Das Verfahren vermeidet in seinen bevorzugten Ausgestaltungen im wesentlichen jegliche Einwirkung von Feuchtigkeit (z.B. freies Wasser oder Kristallwasser) auf die im erfindungsgemäßen Verfahren intermediär erzeugten Primärpartikel ("Trockenverfahren") und führt zu Perborat-Agglomeraten bzw. Granulaten, insbesondere Natriumperoxoborat-Agglomeraten bzw. Granulaten, mit verbesserten Eigenschaften. Dennoch lassen sich auch durch Aufbaugranulationsverfahren (Gegenwart von Feuchtigkeit) aus den durch Sprühtrocknung erhaltenen Primärpartikeln hergestellte Granulate durch das erfindungsgemäße Verfahren (d.h. durch zusätzliche Preßagglomeration dieser Aufbaugranulate) in ihren Eigenschaften verbessern. Die erfindungsgemäßen Peroxoborat-Agglomerate bzw. Granulate zeigen erhöhte Lösegeschwindigkeiten in wäßrigen Medien. In besonderen Ausgestaltungen der erfindungsgemäßen Peroxoborat-Agglomerate bzw. Granulate, z.B. insbesondere im Falle von Natriumperoxoborat-Granulaten mit Na:B-Molverhältnissen von 0,33:1 bis 0,67:1, zeigen diese darüber hinaus auch hohe Löslichkeit in wäßrigem Medium. Weiterhin zeigen die erfindungsgemäßen Peroxoborat-Agglomerate bzw. Granulate deutlich verbesserte Lagerstabilität. Dieses zeigt sich einerseits in der guten Stabilisierung des Aktivsauerstoffgehaltes, wodurch selbst unter extremen Lagerbedingungen Aktivsauerstoffverluste deutlich verringert werden. Andererseits zeigen die erfindungsgemäßen Peroxoborat-Agglomerate bzw. Granulate verbessertes Caking-Verhalten, d.h. deutlich verminderde Neigung zum Zusammenbacken. Weiterhin sind die Produkte, die nach den bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung erhalten werden (d.h. die durch Sprühtrocknung erhaltenen amorphen Primärpartikel werden ohne eine zwischengeschaltete Aufbaugranulierung der Preßagglomeration unterworfen), vollständig röntgenographisch amorph; die Preßagglomeration führt somit nicht zur Ausbildung von kristallinen Bereichen in den Peroxoborat-Agglomeraten bzw. Granulaten der Erfindung.

Nachfolgend wird die Erfindung anhand von Beispielen weiter erläutert, ohne sie jedoch in ihrem Umfange zu beschränken.

Beispiel 1:

Zunächst wurde durch Mischen von Wasser, wäßriger Natriumhydroxid-Lösung (50 gew.-%ig), Borax und Wasserstoffperoxid (60 gew.-%ig) eine Sprühlösung hergestellt und mit Magnesiumsulfat-Hexahydrat und 1,1-Hydroxyethandiphosphonsäure (HEDP; 60 gew.-%ig) stabilisiert. Man erhielt eine Sprühlösung mit einem Borgehalt von 5 Gew.-%, einem Na:B-Molverhältnis von 0,58:1, einem O₂:B-Molverhältnis von 1:1 und einem Gehalt von 0,4 Gew.-% MgSO₄·6H₂O und von 0,03 Gew.-% HEDP.

Die erhaltene Sprühlösung wurde in einem Fließbettsprühtrockner (= Sprühtrockner mit integriertem Wirbelbett) unter folgenden Betriebsbedingungen versprüht.

| | | |
|----|------------------------------------|-----------|
| | Speisemenge: | 180 kg/h |
| 40 | Trocknungsluft: | 1670 kg/h |
| | Lufteintritt/Sprühtrockner: | 270 °C |
| | Lufteintritt/Fließbett: | 40 °C |
| | Luftaustritt/Sprühtrockner: | 86 °C |
| 45 | Fließbetttemperatur: | 80 °C |
| | Produktion: | 66 kg/h |

Das anfallende, trockene und kristallwasserfreie, amorphe Sprühgut (Primärpartikel) wurde gesammelt und für die Preßagglomeration einer leicht strukturierten Walzenpresse zugeführt. Die Primärpartikel wurden mit einem Preßdruck von 1,6 t/cm Walzenlänge (= ca. 100 bar) zu Schülpen mit einer Dicke von 1 mm gepreßt und anschließend in an sich bekannter Weise durch Granuliersiebe (Maschenweite 2 mm/1 mm) fein granuliert. Die intermediär erhaltenen Primärpartikel und das hergestellte Granulat wiesen die nachfolgend angegebenen Produkteigenschaften auf.

| Produktanalyse | Primärpartikel | Granulat |
|--|----------------|-------------|
| Schüttdichte | 0,2 g/ml | 0,74 g/ml |
| Korngröße < 150 µm | 3,1 % | 9,3 % |
| >1000 µm | 6,7 % | 8,2 % |
| Lösegeschwindigkeit (3 Minuten/15 °C; 2 g/l) | 30 % | 91 % |
| Aktivsauerstoffgehalt | 16,5 Gew.-% | 16,5 Gew.-% |

20 Beispiel 2:

Zunächst wurde durch Mischen von Wasser, wässriger Natriumhydroxid-Lösung (50 gew.-%ig) und Borax eine Orthoboratlösung hergestellt, die anschließend mit Wasserstoffperoxid (60 gew.-%ig) versetzt und dann mit dem Pentanatriumsalz von Ethyldiamintetramethylenphosphonsäure (EDTMP) stabilisiert wurde. Man erhielt eine Sprühlösung mit einem Borgehalt von 2,7 Gew.-%, einem Na:B-Molverhältnis von 0,98:1, einem O₂:B-Molverhältnis von 1,18:1 und einem Gehalt von 0,14 Gew.-% EDTMP.

Die erhaltene Sprühlösung wurde in einem Sprühtrockner unter folgenden Betriebsbedingungen versprührt.

30

| | |
|-----------------------------|-----------|
| Speisemenge: | 180 kg/h |
| Trocknungsluft: | 1670 kg/h |
| Lufteintritt/Sprühtrockner: | 280 °C |
| Luftaustritt/Sprühtrockner: | 95 °C |
| Produktion: | 66 kg/h |

40

Das anfallende, trockene und kristallwasserfreie, amorphe Sprühgut (Primärpartikel) wurde gesammelt und für die Preßagglomeration einer leicht strukturierten Walzenpresse zugeführt. Die Primärpartikel wurden mit einem Preßdruck von 1,7 t/cm Walzenlänge (= ca. 105 bar) zu Schülpfen mit einer Dicke von 1,7 mm gepreßt und anschließend in an sich bekannter Weise durch ein Granuliersieb (Maschenweite 2 mm) fein granuliert. Der Feinanteil mit einer Partikelgröße < 150 µm wurde in den Preßagglomerations-Schritt zurückgeführt. Die intermediär erhaltenen Primärpartikel und das hergestellte Granulat wiesen die nachfolgend angegebenen Produkteigenschaften auf.

50

55

| | Produktanalyse | Primärpartikel | Granulat |
|----|--|----------------|-------------|
| 5 | Schüttdichte | 0,34 g/ml | 0,85 g/ml |
| 10 | Korngröße < 150 µm | 98 % | 1,8 % |
| | >1000 µm | 0 % | 56,2 % |
| 15 | Lösegeschwindigkeit (3 Minuten/15 °C; 2 g/l) | 90 % | 100 % |
| | Aktivsauerstoffgehalt | 18,2 Gew.-% | 18,2 Gew.-% |

20 Beispiel 3:

Zunächst wurde durch Mischen von Wasser, wässriger Natriumhydroxid-Lösung (50 gew.-%ig) und Borax eine Orthoboratlösung hergestellt, die anschließend mit Wasserstoffperoxid (60 gew.-%ig) versetzt und dann mit dem Pentanatriumsalz von Ethyldiamintetramethylenphosphonsäure (EDTMP) stabilisiert wurde. Man erhielt eine Sprühlösung mit einem Borgehalt von 2,5 Gew.-%, einem Na:B-Molverhältnis von 0,98:1, einem O₂:B-Molverhältnis von 1,3:1 und einem Gehalt von 0,14 Gew.-% EDTMP.

Die erhaltene Sprühlösung wurde in einem Sprühtrockner unter folgenden Betriebsbedingungen versprührt.

30 Lufteintritt/Sprühtrockner: 280 °C
 Luftaustritt/Sprühtrockner: 95 °C

35 Das anfallende, trockene und kristallwasserfreie, amorphe Sprühgut (Primärpartikel) wurde gesammelt und für die Preßagglomeration einer leicht strukturierten Walzenpresse zugeführt. Die Primärpartikel wurden mit einem Preßdruck von 1,7 t/cm Walzenlänge (= ca. 105 bar) zu Schülpen mit einer Dicke von 1,7 mm gepreßt und anschließend in an sich bekannter Weise durch ein Granuliersieb (Maschenweite 2 mm) fein granuliert. Der Feinanteil mit einer Partikelgröße < 150 µm wurde in den Preßagglomerations-Schritt zurückgeführt. Die intermediär erhaltenen Primärpartikel und das hergestellte Granulat wiesen die nachfolgend angegebenen Produkteigenschaften auf.

| | Produktanalyse | Primärpartikel | Granulat |
|----|--|----------------|-------------|
| 45 | Schüttdichte | 0,3 g/ml | 0,84 g/ml |
| 50 | Korngröße < 150 µm | 100 % | 2 % |
| | >1000 µm | 0 % | 51,9 % |
| 55 | Lösegeschwindigkeit (3 Minuten/15 °C; 2 g/l) | 55 % | 80 % |
| | Aktivsauerstoffgehalt | 20,8 G w.-% | 20,8 Gew.-% |

Beispiel 4:

Zunächst wurde durch Mischen von Wasser, wässriger Natriumhydroxid-Lösung (50 gew.-%ig), Borax (H_3BO_3) und Wasserstoffperoxid (60 gew.-%ig) eine Sprühlösung hergestellt und mit dem Pentanatriumsalz von Ethyldiamintetramethylenphosphonsäure (EDTMP) stabilisiert. Man erhielt eine Sprühlösung mit einem Borgehalt von 4 Gew.-%, einem Na:B-Molverhältnis von 0,53:1, einem $O_a : B$ -Molverhältnis von 0,9:1 und einem Gehalt von 0,1 Gew.-% EDTMP.

Die erhaltene Sprühlösung wurde in einem Fließbettsprühgranulator unter folgenden Betriebsbedingungen versprüht.

10

| | |
|-------------------------|----------|
| Lufteintritt/Fließbett: | 150 °C |
| Luftaustritt/Fließbett: | 60 °C |
| Fließbetttemperatur: | 65-70 °C |

15

Das anfallende, trockene und kristallwasserfreie, amorphe Sprühgut (Primärpartikel) wurde gesammelt und für die Preßagglomeration einer leicht strukturierten Walzenpresse zugeführt. Die Primärpartikel wurden mit einem Preßdruck von 1,7 t/cm Walzenlänge (= ca. 105 bar) zu Schülpfen mit einer Dicke von 1,7 mm gepreßt und anschließend in an sich bekannter Weise durch ein Granuliersieb (Maschenweite 2 mm) fein granuliert. Die intermediär erhaltenen Primärpartikel und das hergestellte Granulat wiesen die nachfolgend angegebenen Produkteigenschaften auf.

25

| | Produktanalyse | Primärpartikel | Granulat |
|----|--|----------------|-------------|
| 30 | Schüttdichte | 0,61 g/ml | 0,76 g/ml |
| | Korngröße < 150 µm | 0,2 % | 7,9 % |
| | >1000 µm | 78,5 % | 41,3 % |
| 35 | Lösegeschwindigkeit (3 Minuten/15 °C; 2 g/l) | 20 % | 92 % |
| 40 | Aktivsauerstoffgehalt | 15,4 Gew.-% | 15,4 Gew.-% |

Beispiel 5:

45 Zur Untersuchung der chemischen Stabilität (Avox-Stabilität) wurden die in Beispiel 1 bis Beispiel 4 intermediär erhaltenen Primärpartikel und die daraus hergestellten Granulate auf ihre Trocken- und Naßstabilität untersucht.

Zur Bestimmung der Trockenstabilität wurde jeweils 1 g der zu untersuchenden Probe im offenen Reagenzglas 1 Stunde bei 100 °C in einem ölbath erhitzt und danach der durch Zersetzung bedingte Verlust an Aktivsauerstoff ermittelt.

Zur Bestimmung der Naßstabilität wurde jeweils 1 g der zu untersuchenden Probe im Reagenzglas mit 1,67 ml Wasser versetzt und 20 Minuten bei 90 °C in einem Wasserbad erhitzt. Danach wurde der durch Zersetzung bedingte Verlust an Aktivsauerstoff ermittelt.

55 Zum Vergleich wurde auch die Stabilität von herkömmlichem Natriumperborat-Monohydrat (hergestellt durch Wirbelbett-Trocknung von durch Kristallisation gewonnenem Natriumperborat-Tetrahydrat) unter analogen Bedingungen ermittelt.

Die Bestimmung des Aktivsauerstoffgehaltes vor und nach der Lagerung erfolgte durch an sich bekannte titrimetrische Methoden. Es wurden die nachfolgend zusammengestellten Ergebnisse erhalten.

| 5 | Beispiel | Avox-Verlust in % | |
|----|-----------|-------------------|-----------------|
| | | Trockenstabilität | Naßstabilität |
| | | 100 °C / 1 h | 90 °C / 20 Min. |
| 10 | 1 | 10 | 7,3 |
| 15 | 2 | 2,4 | 3,9 |
| | 3 | 3,1 | 5 |
| | 4 | 9,1 | 4,4 |
| 20 | Vergleich | - | - |
| | (PBS-1) | 8 | 9 |

20 Beispiel 6:

Zur weiteren Untersuchung der chemischen Stabilität (Avox-Stabilität) wurden die in Beispiel 1 und Beispiel 3 intermediär erhaltenen Primärpartikel und die daraus hergestellten Granulate jeweils in ein standardisiertes zeolithhaltiges Basiswaschpulver in an sich für Waschmittelzusammensetzungen üblichen Mengen eingebracht, so daß der anfängliche Gesamtaktivsauerstoffgehalt zwischen 2,00 und 2,20 Gew.-% der Gesamtmasse betrug. Die erhaltenen Mischungen wurden in wachskaschierte Kartons abgefüllt und anschließend bei 37 °C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 70 % gelagert. Nach einer Lagerzeit von vier Wochen wurde der durch Zersetzung bedingte Verlust an Aktivsauerstoff ermittelt (die Bestimmung des Aktivsauerstoffgehaltes vor und nach der Lagerung erfolgte durch an sich bekannte titrimetrische Methoden). Zum Vergleich wurde die Stabilität von herkömmlichem Natriumperborat-Monohydrat (hergestellt durch Wirbelbett-Trocknung von durch Kristallisation gewonnenem Natriumperborat-Tetrahydrat) unter analogen Bedingungen ermittelt. Es wurden die nachfolgend zusammengestellten Ergebnisse erhalten.

| 35 | Beispiel | Avox-Verlust in % | |
|----|---------------|-------------------|----------|
| | | Primärpartikel | Granulat |
| | | 40 | 45 |
| | 1 | 53 | 32 |
| | 3 | n.b.* | 28 |
| 45 | Vergleich | -- | 39 |
| | herkömmliches | | |
| | PBS-1 | | |

50

*n.b. = nicht bestimmt

55 Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Peroxoborat-Agglomeraten mit einem Aktivsauerstoffgehalt von wenigstens 14 Gew.-%, dadurch gekennzeichnet, daß man durch ein Sprühtrocknungsverfahren hergestellte

amorphe Primärpartikel aus Peroxoborat, gegebenenfalls nach einem sich an die Sprühtrocknung anschließenden Aufbaugranulierungsverfahren, durch Preßagglomeration verdichtet und gegebenenfalls das so erhaltene Peroxoborat-Agglomerat zu einem kleinteiligeren Agglomerat in der Form eines Granulates mit gewünschter Korngröße zerkleinert.

- 5 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein Alkalimetallperoxoborat-Agglomerat, vorzugsweise ein Natriumperoxoborat-Agglomerat, hergestellt wird.
- 10 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Primärpartikel durch Pressen bei Temperaturen von 20 bis 50 °C verdichtet.
- 15 4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man die Primärpartikel durch Pressen zu Agglomeraten in der Form von Schülpen verdichtet.
- 20 5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Schülpen durch Pressen bei Drucken von wenigstens 0,2 t pro cm Walzenlänge, vorzugsweise bei Drucken von wenigstens 0,8 t pro cm Walzenlänge, herstellt.
- 25 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Primärpartikel durch Pressen zu Agglomeraten in der Form von Briketts verdichtet.
- 30 7. Verfahren nach einem der Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Primärpartikel durch Pressen zu Agglomeraten in der Form von Tabletten verdichtet.
- 35 8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man die Primärpartikel durch Pressen zu stückigen Agglomeraten, vorzugsweise in Agglomeraten in der Form von glatten, gewellten oder strukturierten Schülpen, verdichtet und nachfolgend diese in kleinere Agglomerate in der Form von Granulaten gewünschter Komgröße und Schüttdichte zerkleinert.
- 40 9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man den Primärpartikeln vor dem Pressen ein Farbstoffpulver homogen zumischt,
- 45 10. Peroxoborat-Agglomerate, vorzugsweise in der Form von Briketts, Tabletten oder Granulaten, mit einem Aktivsauerstoff-Gehalt von wenigstens 14 Gew.-%, erhältlich nach einem der Verfahren der Ansprüche 1 bis 9.
- 50 11. Peroxoborat-Agglomerat nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Alkalimetallperoxoborat-Agglomerat, vorzugsweise ein Natriumperoxoborat-Agglomerat ist.
- 55 12. Natriumperoxoborat-Agglomerate nach Anspruch 11, vorzugsweise in der Form von Granulaten, mit einem Na:B-Molverhältnis von 0,33:1 bis 0,67:1 und einem Aktivsauerstoffgehalt von 14 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 16 bis 23 Gew.-%.
- 60 13. Natriumperoxoborat-Agglomerate nach einem der Ansprüche 11 bis 12, vorzugsweise in der Form von Granulaten, mit einem Na:B-Molverhältnis von 0,45:1 bis 0,65:1.
- 65 14. Natriumperoxoborat-Agglomerate nach Anspruch 11, vorzugsweise in der Form von Granulaten, mit einem Na:B-Molverhältnis von über 0,67:1 bis 1:1 und einem Aktivsauerstoffgehalt von 14 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 16 bis 23 Gew.-%.
- 70 15. Farbiges Peroxoborat-Agglomerat, vorzugsweise in der Form von Granulaten, nach einem der Ansprüche 10 bis 14.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER
RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 91 10 1397

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

| Kategorie | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile | Betrifft Anspruch | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5) |
|---|---|----------------------|---|
| Y | EP-A-0 328 768 (DEGUSSA AG) * Seite 9, Ansprüche 1-9 * | 1 | B 01 J 2/00. B 01 J 2/22 C 01 B 15/12 |
| A | ----- | 2,10,11, 12,14 | |
| Y | DE-B-1 164 989 (B. SANDOR) * Dokument insgesamt * | 1 | |
| A | ----- | 4,8 | |
| A | DE-C-5 342 82 (DEGUSSA AG) * Dokument insgesamt * | 1,7 | |
| A | DE-B-1 195 278 (FA. CARL STILL) * Spalte 4, Patentanspruch * | 6 | |
| | ----- | | |
| | | | RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5) |
| | | | B 01 J C 01 B |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt | | | |

| Recherchenart | Abschlußdatum der Recherche | Prüfer |
|--|-----------------------------|--------------|
| Den Haag | 25 Juni 91 | PYFFEROEN K. |
| KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE | | |
| X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze | | |
| E: älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldeatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus anderen Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument | | |